

Original document

ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

Publication number: JP6240248

Publication date: 1994-08-30

Inventor: NAGAI KAZUKIYO; ADACHI CHIHAYA; SAKON HIROTA; SHIMADA TOMOYUKI; OTA MASABUMI

Applicant: RICOH KK

Classification:

- international: **H05B33/12; C09K11/06; H01L51/50; H05B33/14; H05B33/26; H05B33/12; C09K11/06; H01L51/50; H05B33/14; H05B33/26; (IPC1-7): C09K11/06; H05B33/14**

- european:

Application number: JP19930052957 19930218

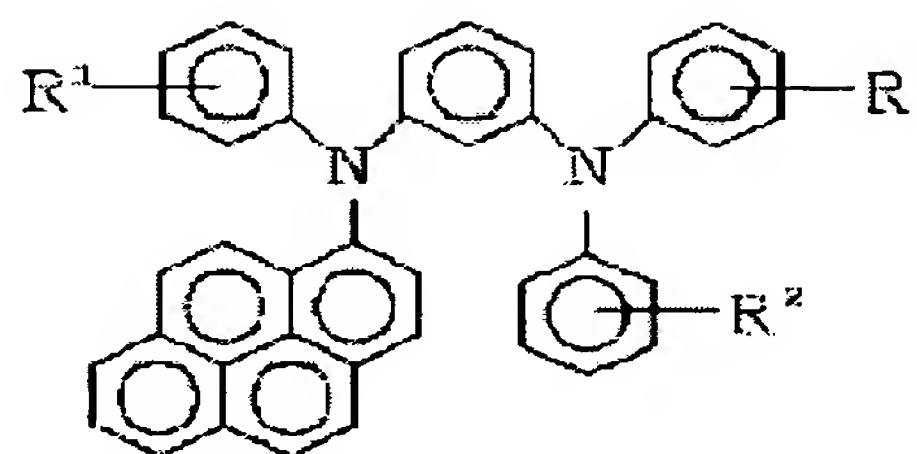
Priority number(s): JP19930052957 19930218

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP6240248

PURPOSE:To obtain an electroluminescent element which has a long-lasting luminescent capability and an excellent durability. **CONSTITUTION:**A compd. of the formula (wherein R<1> and R<2> are each an optionally substd. alkyl, alkoxy, or phenyl group provided they may be the same or different from each other) is incorporated into at least one org. compd. layer of an electroluminescent element which comprises an anode, a cathode, and at least one org. compd. layer including the above-mentioned layer and sandwiched between the two electrodes.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-240248

(43)公開日 平成6年(1994)8月30日

| | | | | |
|--------------------------|------|-----------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 9 K 11/06 | | Z 9159-4H | | |
| H 0 5 B 33/14 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 18 頁)

(21)出願番号 特願平5-52957

(22)出願日 平成5年(1993)2月18日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 永井 一清

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 安達 千波矢

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 左近 洋太

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

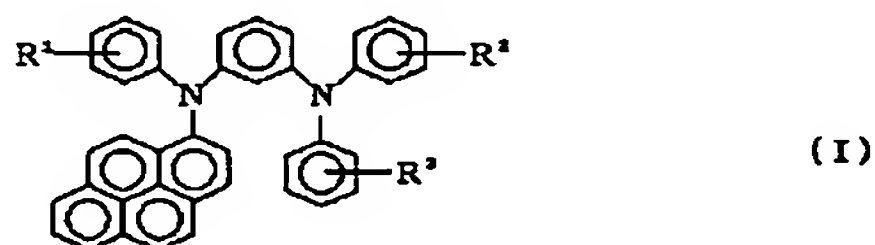
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電界発光素子

(57)【要約】

【構成】 陽極及び陰極と、これらの間に挟持された一層または複数層の有機化合物より構成される電界発光素子において、前記有機化合物層のうち少なくとも一層が、下記一般式 (I) (化1) で表される有機化合物を構成成分とする層である電界発光素子。

【化1】

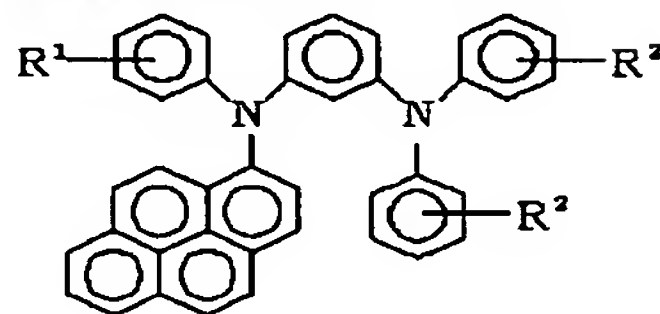


(式中、R¹、R²は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基又は置換もしくは無置換のフェニル基を表わし、それぞれ同一でも異なってもよい。)

【効果】 有機化合物層の構成材料として前記一般式 (I) (化1) で表わされる化合物を用いたことから、発光性能が長期間にわたって持続し、耐久性に優れたものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極及び陰極と、これらの間に挟持された一層または複数層の有機化合物より構成される電界発光素子において、前記有機化合物層のうち少なくとも一層が、



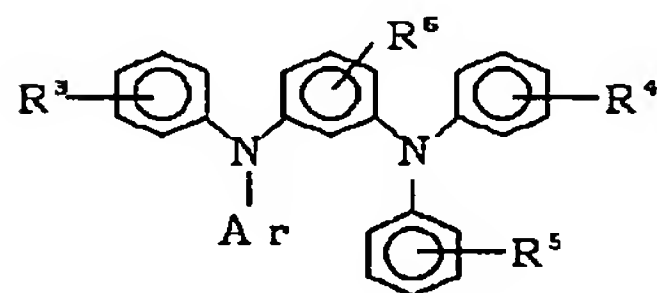
(I)

(式中、 R^1 、 R^2 は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基又は置換もしくは無置換のフェニル基を表わし、それぞれ同一でも異なってもよい。)

【請求項2】 陽極及び陰極の間に、一層以上の正孔輸送層及び一層以上の発光層を構成要素として含有する電界発光素子あるいは、陽極及び陰極の間に、一層以上の正孔輸送層及び一層以上の発光層及び一層以上の電子輸送層を構成要素として含有する電界発光素子において、前記正孔輸送層のうち少なくとも一層が、請求項1に記載の一般式(I) (化1) で表される有機化合物を構成成分とする層であることを特徴とする電界発光素子。

【請求項3】 陽極及び陰極の間に、一層以上の発光層及び一層以上の電子輸送層を構成要素として含有する電界発光素子、あるいは陽極及び陰極の間に、一層以上の正孔輸送層及び一層以上の発光層及び一層以上の電子輸送層を構成要素として含有する電界発光素子、あるいは陽極及び陰極の間に発光層が形成された有機単層素子構造を有する電界発光素子において、前記発光層のうち少なくとも一層が、下記一般式(II) (化2) で表される有機化合物を構成成分とする層であることを特徴とする電界発光素子。

【化2】



(II)

(式中、 Ar はフェニル基以外の縮合多環式炭化水素基、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは無置換のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アルキルメルカプト基、アミノ基又はメチレンジオキシ基を表わし、それぞれ同一でも異なってもよい。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、発光性物質からなる発光層を有し、電界を印加することにより電気エネルギーを直接光エネルギーに変換でき、従来の白熱灯、蛍光灯

*層が、下記一般式(I) (化1) で表される有機化合物を構成成分とする層であることを特徴とする電界発光素子。

【化1】

あるいは発光ダイオード等とは異なり、低消費電力発光体、微小体積発光体、軽量発光体あるいは大面積の面状発光体の実現を可能にする電界発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、情報機器の多様化及び省スペース化に伴い、CRTよりも低消費電力で空間占有面積の少ない平面表示素子へのニーズが高まっている。このような平面表示素子としては、液晶、プラズマディスプレイなどがあるが、特に最近では自己発光型で表示が鮮明な、また直流定電圧駆動が可能な有機電界発光素子への期待が高まっている。有機電界発光素子の素子構造としては、これまで2層構造(ホール注入電極と電子注入電極の間に、ホール輸送層と発光層が形成された構造(SH-A構造)(特開昭59-194393号, Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)、または、ホール注入電極と電子注入電極の間に発光層と電子輸送層とが形成された構造(SH-B構造)(USP No. 5, 085947、特開平2-25092号, Appl. Phys. Lett. 55, 1489 (1989))、あるいは3層構造(ホール注入電極と電子注入電極との間にホール輸送層と発光層と電子輸送層とが形成された構造(DH構造)(Appl. Phys. Lett. 57, 531 (1990))の素子構造が報告されている。

【0003】 上記ホール注入電極としては、AuやITO(酸化錫インジウム)などの様な仕事関数の大きな電極材料を用い、電子注入電極としては、Ca、Mg、Al等及びそれらの合金等の仕事関数の小さな電極材料を用いる。また、現在まで、上記ホール輸送層、発光層、電子輸送層に使用可能な材料として様々な有機化合物が報告されている。これらに使用される有機材料としては、例えば、ホール輸送層としては芳香族第3級アミンが、発光層材料としてはアルミニウムトリスオキシシ(特開昭59-194393、特開昭63-295695)、スチリルアミン誘導体、スチリルベンゼン誘導体等(特開平2-209988)が、また、電子輸送層としては、オキサジアゾール誘導体等(日本化学会誌 No. 11, p1540 (1991))が報告されている。現在まで、様々な素子構造及び有機材料を用いることにより、初期的には1000 cd/m²以上の高輝度発

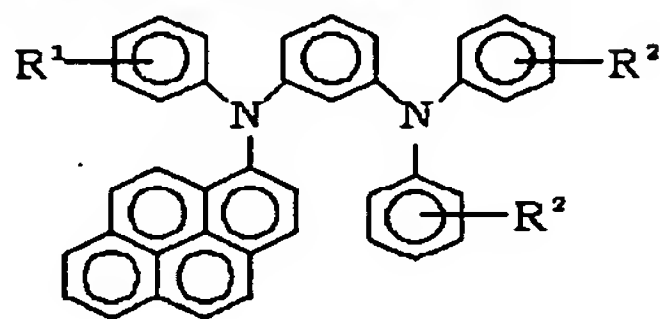
光、駆動電圧10V程度の素子が得られているが、連続駆動を行った場合、従来の有機材料では数時間で光出力の低下、駆動電圧の上昇が観測され、EL素子の長期耐久性には大きな問題を抱えている。特に青色発光素子においては、まだ材料の探索が十分に行われておらず、発光効率の向上など多くの課題が残されている。これらの例を含め有機化合物を発光体とするキャリア注入型電界発光素子はその研究開発の歴史も浅く、未だその材料研究やデバイス化への研究が十分になされているとは言えず、現状では更なる輝度の向上、発光波長のコントロールあるいは耐久性の向上など多くの課題を抱えているのが実状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の実情に鑑みて成されたものであり、その目的は十分な輝度と発光性能が長時間に亘って持続する耐久性に優れた有機電界発光素子（有機EL素子）を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するための有機EL素子の構成要素について鋭意検討した結果、陽極及び陰極と、これらの間に挟持された一層または複数層の有機化合物層より構成される電界発光層素子において、前記有機化合物層のうち少なくとも一層を、特定なアミノ化合物を構成成分とする層とすることにより、上記課題に対し有効な電界発光素子を提*



(I)

（式中、R¹、R²は置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基又は置換もしくは無置換のフェニル基を表わし、それぞれ同一でも異なってもよい。）また、本発明によれば、陽極及び陰極の間に、一層以上の正孔輸送層及び一層以上の発光層を構成要素として含有する電界発光素子あるいは、陽極及び陰極の間に、一層以上の正孔輸送層及び一層以上の発光層及び一層以上の電子輸送層を構成要素として含有する電界発光素子において、前記正孔輸送層のうち少なくとも一層が、上記一般式（I）（化1）で表される有機化合物を構成成分とする層であることを特徴とする電界発光素子が提供され、更には、陽極及び陰極の間に、一層以上の発光層及び一層以上の電子輸送層を構成要素として含有する電界発光素子、あるいは陽極及び陰極の間に発光層が形成された有機単層素子構造を有する電界発光素子において、前記

*供できることを見いだした。

【0006】また、陽極及び陰極の間に、一層以上の正孔輸送層及び一層以上の発光層を構成要素として含有する電界発光素子あるいは、陽極及び陰極の間に、一層以上の正孔輸送層及び一層以上の発光層及び一層以上の電子輸送層を構成要素として含有する電界発光素子において、前記正孔輸送層のうち少なくとも一層を、特定なアミノ化合物を構成成分とする層とすることによって更に有効な電界発光素子を提供できることを見いだした。

10

【0007】更に、陽極及び陰極の間に、一層以上の発光層及び一層以上の電子輸送層を構成要素として含有する電界発光素子、あるいは陽極及び陰極の間に、一層以上の正孔輸送層及び一層以上の発光層及び一層以上の電子輸送層を構成要素として含有する電界発光素子、あるいは陽極及び陰極の間に発光層が形成された有機単層素子構造を有する電界発光素子において、前記発光層のうち少なくとも一層を、特定なアミノ化合物を構成成分とする層とすることによっても同様に有効な電界発光素子を提供できることを見いだした。

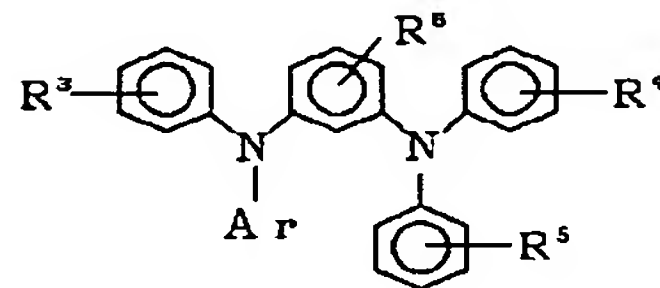
20

【0008】すなわち、本発明によれば、陽極及び陰極と、これらの間に挟持された一層または複数層の有機化合物より構成される電界発光素子において、前記有機化合物層のうち少なくとも一層が、下記一般式（I）（化1）で表される有機化合物を構成成分とする層であることを特徴とする電界発光素子が提供される。

【化1】

発光層のうち少なくとも一層が、下記一般式（II）（化2）で表される有機化合物を構成成分とする層であることを特徴とする電界発光素子が提供される。

【化2】



(II)

40

（式中、Arはフェニル基以外の縮合多環式炭化水素基、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは無置換のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アルキルメルカプト基、アミノ基又はメチレンジオキシ基を表わし、それぞれ同一でも異なってもよい。）

50

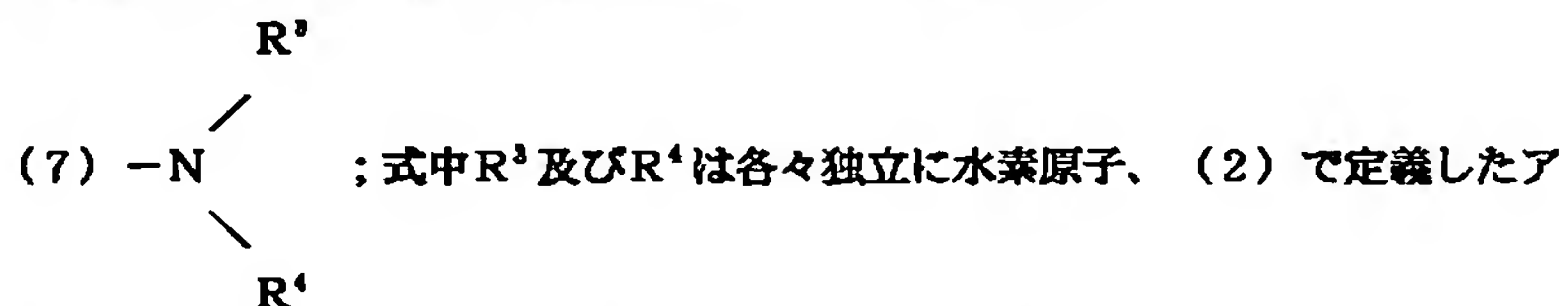
【0009】本発明は前記したように有機化合物層の少なくとも一層に特定なアミノ化合物を含有させたもので

あるが、かかる前記一般式 (I) (化1) 及び一般式 (II) (化2) で表される化合物について以下に具体例を挙げて説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

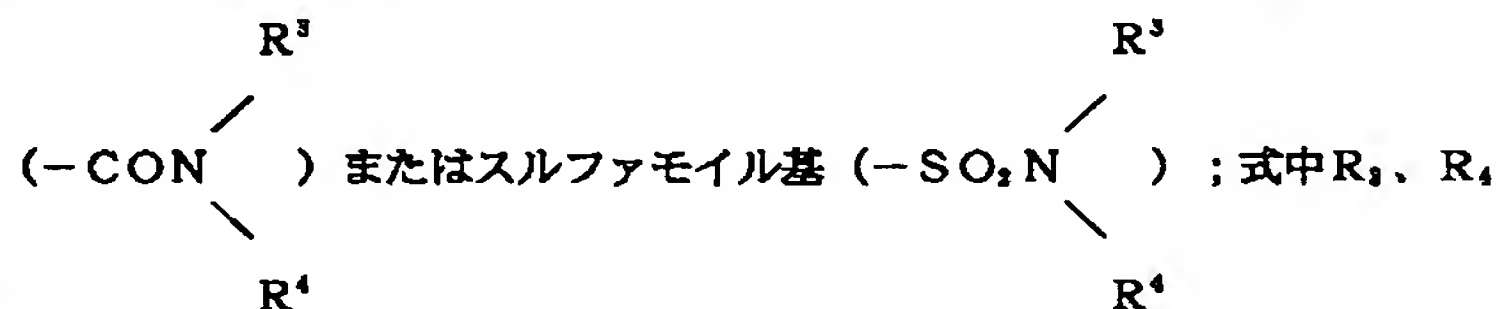
【0010】前記一般式 (I) においては、 R^1 、 R^2 としては次のものが挙げられる。水素原子、炭素数1~4の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、上記アルキル基を有するアルコキシ基、フェニル基が挙げられる。

【0011】また、前記一般式 (I) における、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基の置換基としては具体的には次のような基を挙げることができる。

- (1) ハロゲン原子、水素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、
 (2) アルキル基；好ましくは $C_1 \sim C_6$ とりわけ $C_1 \sim C_4$ の直鎖または分岐鎖のアルキル基である。
 (3) アリール基；炭素環式あるいは複素環式芳香環で*

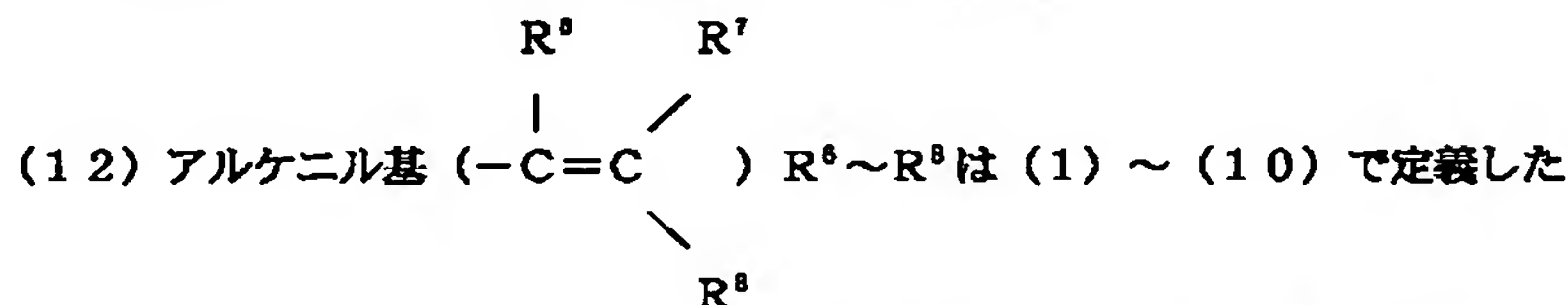


ルキル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、または(3)で定義したアリール基を表わし、またピペリジル基、モルホリル基のように、 R^3 と R^4 が窒素原子と共同で環を形成しても良い。またユロリジル基のようにアリール基上の炭素原子と共同で環を形成しても良い。 ※



及び R^5 は上記で定義した意味を表わす。但し R^3 及び R^4 においてアリール基上の炭素原子と共同で環を形成する場合を除く。

- (10) メチレンジオキシ基またはメチレンジチオ基等★



置換基又は水素原子を表わす。

【0012】前記一般式 (II) (化2) において、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 としては次のものが挙げられる。水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~6、好ましくは炭素数1~4の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、上記アルキル基を有するアルコキシ基、フェニル、ナフチル、アントリル、アセナフテニル、フルオレニル、フェナントリル等のアリール基、上記アリール基を持つアリールオキシ基、上記アルキル基を有するアルキルメルカプト基、アミノ基又はメチレンジオキシ基が

*あり、フェニル、ナフチル、アントリル、アセナフテニル、フルオレニル、フェナントリル、インデニル、ビレニル、ピリジル、ピリミジル、フラニル、ピロニル、チオフェニル、キノリル、ベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、インドリル、カルバゾリル、ベンゾオキサゾリル、キノキサリル、ベンゾイミダゾリル、ピラゾリル、ジベンゾフラニル、ジベンゾチオフェニル等を示し、これらのアリール基は更にハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基等で置換されていてもよい。

(4) アルコキシ基 ($-OR^1$) : R^1 は(2)で定義したアルキル基を表わす。

(5) アリールオキシ基；アリール基として(3)で定義した基を示す。

(6) アルキルチオ基 ($-SR^2$) : R^2 は(2)で定義した基を示す。

※ (8) アルコキシカルボニル基 ($-COOR^5$) : R^5 は(2)で定義したアルキル基、または(3)で定義したアリール基を表わす。

(9) アシル基 ($-COR^5$)、スルホニル基 ($-SO_2R^5$)、カルバモイル基

★のアルキレンジオキシ基またはアルキレンジチオ基。

(11) スチリル基 ($-CH=CH-C_6H_5-R^5$)

R^5 は(1)~(10)で定義して置換基又は水素原子を表わす。

挙げられ、それぞれ同一でも異なってもよい。このうちアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アルキルメルカプト基、アミノ基の置換基としては一般式 (I) (化1) と同様に(1)~(12)の置換基を挙げることができる。前記一般式 (II) (化2) において、Arはフェニル基以外の縮合多環式炭化水素基で、具体的には、ナフチル、インデニル、ビレニル、アセナフテニル、アントリル、フェナントリル、フルオレニル、アズレニル、トリフェニレニル、クリセニル、ナフタセニル、ペリレニル、アセアントリレニル等

が挙げられ、結合位置は任意に選択できる。

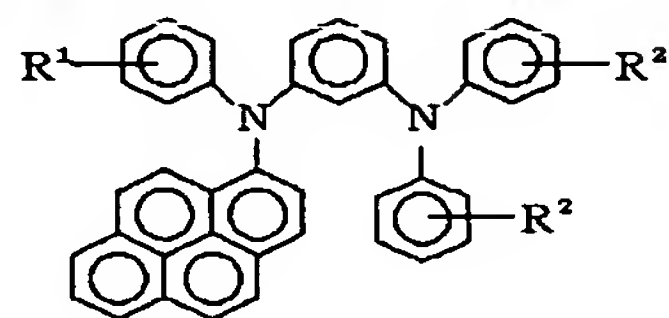
*す。

【0013】次に、本発明で用いられる前記一般式

【0014】

(I) で表わされるアミノ化合物の具体例を以下に示 *

【表1】

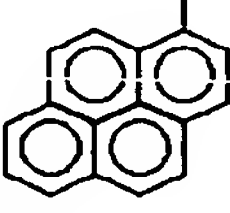


| 化合物No. | R¹ | R² |
|---------|-------|--------|
| (I) - 1 | H | H |
| (I) - 2 | H | 4-CH₃ |
| (I) - 3 | H | 4-OCH₃ |
| (I) - 4 | 4-CH₃ | H |
| (I) - 5 | 4-CH₃ | 4-CH₃ |
| (I) - 6 | 4-CH₃ | 4-OCH₃ |

【0015】次に、本発明で用いられる前記一般式 (I) で表わされるアミノ化合物の具体例を以下に示す。

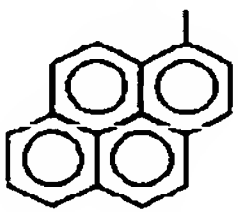
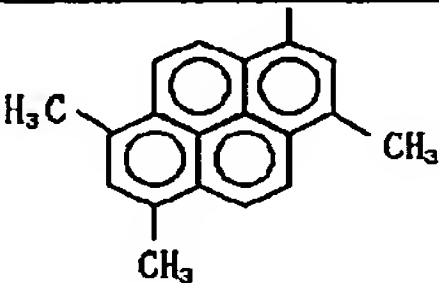
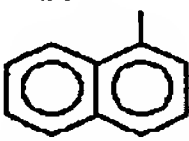

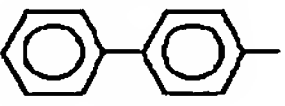
【0016】

【表2-(1)】

| | Ar | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ |
|---------|---|-------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------|
| (II)-1 |  | H | H | H | H |
| (II)-2 | " | " | 3-CH ₃ | " | " |
| (II)-3 | " | " | 4-CH ₃ | " | " |
| (II)-4 | " | " | 4-OCH ₃ | " | " |
| (II)-5 | " | " | 3-CH ₃ | 3-CH ₃ | " |
| (II)-6 | " | " | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | " |
| (II)-7 | " | " | 4-OCH ₃ | 4-OCH ₃ | " |
| (II)-8 | " | " | 4-C ₆ H ₅ | 4-CH ₃ | " |
| (II)-9 | " | 4-CH ₃ | H | H | " |
| (II)-10 | " | " | 3-CH ₃ | H | " |
| (II)-11 | " | " | 4-CH ₃ | H | " |
| (II)-12 | " | " | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | " |
| (II)-13 | " | " | 4-CH ₃ | 4-OCH ₃ | " |
| (II)-14 | " | " | 4-OCH ₃ | 4-OCH ₃ | " |
| (II)-15 | " | 2-CH ₃ | 4-C ₆ H ₅ | 4-C ₆ H ₅ | " |
| (II)-16 | " | 3-CH ₃ | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | " |
| (II)-17 | " | " | 3-CH ₃ | 3-CH ₃ | " |

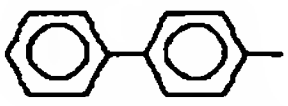
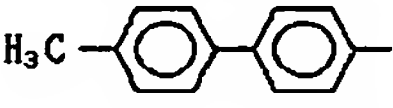
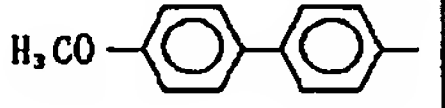
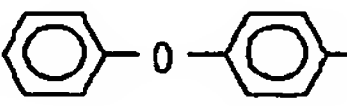
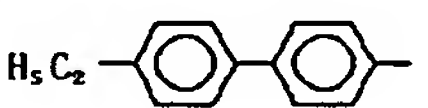
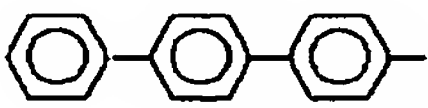
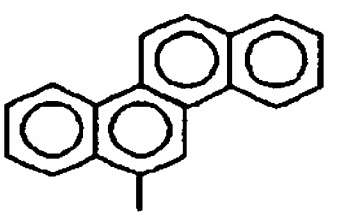
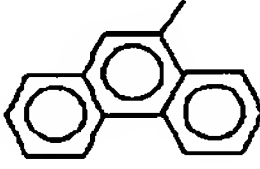
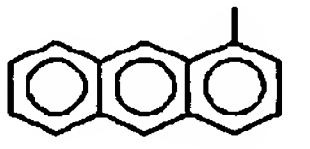
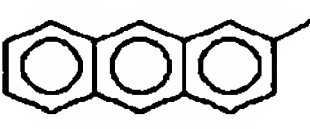
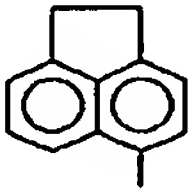
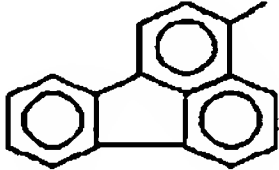
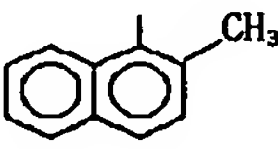
【0017】



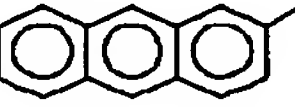
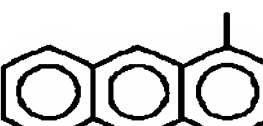
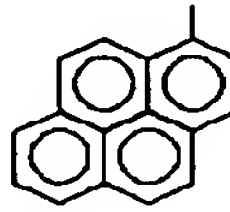
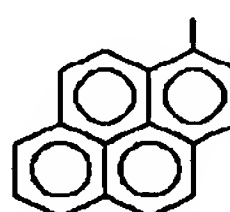
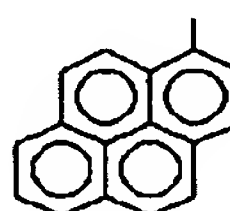
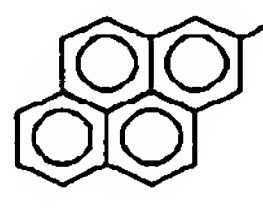
【表2-(2)】

| | Ar | R ^a | R ^b | R ^c | R ^d |
|---------|---|---|---------------------------------|---------------------------------|--|
| (II)-18 |  | 4-OCH ₃ | H | H | H |
| (II)-19 | " | " | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | " |
| (II)-20 | " | " | 3-CH ₃ | H | 5-CH ₃ |
| (II)-21 | " | " | 4-OCH ₃ | 4-OCH ₃ | H |
| (II)-22 | " | " | 2-CH ₃ | 2-CH ₃ | " |
| (II)-23 | " | 4-SCH ₃ | 4-CH ₃ | 4-OCH ₃ | " |
| (II)-24 | " | 3-OC ₂ H ₅ | 4-CH ₃ | H | " |
| (II)-25 | " | H | H | H | 5-N(C ₂ H ₅) ₂ |
| (II)-26 | " | 4-Cl | 4-Cl | 4-Cl | H |
| (II)-27 | " | 4-CH ₃ | 4-CN | H | " |
| (II)-28 | " | 4-OC ₂ H ₅ | 3-NO ₂ | 3-NO ₂ | " |
| (II)-29 | " | 4-C ₈ H ₄ CH ₃ (P) | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | " |
| (II)-30 |  | H | H | H | H |
| (II)-31 | " | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | " |
| (II)-32 | " | 3-CH ₃ | 4-OCH ₃ | 4-CH ₃ | " |
| (II)-33 | " | 3-CH ₃ | 2-C ₂ H ₅ | 2-C ₂ H ₅ | " |
| (II)-34 |  | H | H | H | H |
| (II)-35 |  | 4-C ₂ H ₅ | 4-C ₂ H ₅ | 4-C ₂ H ₅ | 5-CH ₃ |
| (II)-36 |  | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | H |

【0018】

40. 【表3-(3)】

| | Ar | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ |
|---------|---|---|---|---|----------------|
| (II)-37 |  | H | H | H | H |
| (II)-38 |  | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | " |
| (II)-39 |  | " | " | " | " |
| (II)-40 |  | " | " | " | " |
| (II)-41 |  | " | " | " | " |
| (II)-42 |  | 4-C ₂ H ₅ | 3-CH ₃ | 3-CH ₃ | " |
| (II)-43 |  | 2-CH ₃ | 3-C ₂ H ₅ | H | " |
| (II)-44 |  | 4-C ₂ H ₄ CH ₃ (P) | 4-tC ₄ H ₉ | 4-tC ₄ H ₉ | " |
| (II)-45 |  | H | 3,4-CH ₂ O ₂ | 3,4-CH ₂ O ₂ | " |
| (II)-46 |  | 2-OC ₂ H ₅ | 4-NO ₂ | H | " |
| (II)-47 |  | H | H | 3-CH ₃ | " |
| (II)-48 |  | 3-C ₂ H ₅ | 4-CH ₂ C ₆ H ₅ | 4-CH ₂ C ₆ H ₅ | " |
| (II)-49 |  | 4-n C ₄ H ₉ | 4-OCH ₃ | 4-OCH ₃ | " |

| | Ar | R ^a | R ^b | R ^c | R ^d |
|---------|---|-------------------|-------------------|-------------------|---|
| (II)-50 |  | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | H |
| (II)-51 |  | H | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | " |
| (II)-52 |  | H | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | H |
| (II)-53 |  | H | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | H |
| (II)-54 |  | H | H | H | 3-N(CH ₃) ₂ |
| (II)-55 |  | H | H | H | 3-N(C ₆ H ₅) ₂ |
| (II)-56 |  | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | 3-N(C ₆ H ₄ -CH ₃) ₂ |
| (II)-57 |  | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | H |

【0020】本発明における電界発光素子は、以上で説明した有機化合物を真空蒸着法、溶液塗布法等により、有機化合物層全体で0.5μmより小さい厚み、さらに好ましくは、各有機化合物層を10nm～100nmの厚みに薄膜化することにより有機化合物層を形成し、陽極及び陰極で直接または間接的に挟持することにより構成される。また、構成有機化合物が著しく薄膜形成能に富む場合、10nm以下の膜厚において層を形成することも可能である。また、各有機化合物層中に添加物として他の物質を複数種でも添加することもできる。

【0021】本発明の電界発光素子は発光層に電氣的にバイアスを印加し発光させるものであるが、わずかなピンホールによって短絡をおこし、素子として機能しなくなる場合もあるので、有機化合物層の形成には皮膜形成性に優れた化合物を併用することが望ましい。さらにこのような皮膜形成性に優れた化合物とポリマー結合剤を

組み合わせて有機化合物層を形成することもできる。この場合に使用できるポリマー結合剤としては、ポリスチレン、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド等を挙げることができる。

【0022】陽極材料としては、ニッケル、金、白金、パラジウムやこれらの合金あるいは酸化スズ(SnO₂)、酸化スズ-インジウム(ITO)、ヨウ化銅などの仕事関数の大きな金属やそれらの合金、化合物、更にはポリ(3-メチルチオフェン)等のポリアルキルチオフェンやポリピロール、ポリアリーレンビニレン等の導電性ポリマーなどを用いることができる。金属と導電性ポリマーの積層体としても良い。一方、陰極材料としては、仕事関数の小さな銀、錫、鉛、カルシウム、マグネシウム、マンガン、インジウム、アルミニウム、或

はこれらの合金が用いられる。陽極及び陰極として使用する材料のうち少なくとも一方は、素子の発光波長領域において十分透明であることが望ましい。具体的には80%以上の光透過率を有することが望ましい。しかし、端面発光の素子形態をとるときにはむしろ両極とも光反射率が大きい方が望ましい。

【0023】本発明の電界発光素子は以上の各層をガラス、プラスチックフィルム等の透明基板上に順次積層されて素子として構成されるわけであるが、素子の安定性の向上、特に大気中の水分、酸素に対する保護のために、別に保護層を設けたり、素子全体をセル中にいれ、シリコンオイルや乾燥剤等を封入、もしくは、真空セル中に封入してもよい。

【0024】以下、図面に沿って本発明をさらに詳細に説明する。図1～7においては、1は基板、2、4は電極、3aは発光層、3bは電子輸送層、3cは正孔輸送層である。図1は、基板上に電極2を設け、電極2上に発光層3aを単独で設け、その上に電極を設けた構成のものである。図2は、図1において電極2と発光層3aの間に正孔輸送層3cを設けたものである。図3は、図1において発光層3aと電極4の間に電子輸送層3bを設けたものである。図4は、図3において電極2と発光層3aとの間に正孔輸送層3cを設けたものである。以上代表的な構成例について図示したがこれらは最も基本的な構成例であり、さらに電荷輸送性を向上させるための層等が各所に挿入されていても良い。例えば、図5は、図2において正孔輸送層3cが少なくとも2層以上の層からなる場合であり、図6は、図3において電子輸送層3bが少なくとも2層以上の層からなる場合である。また、図7は、図4において、正孔輸送層と電子輸

送層の何れかもしくは両層が少なくとも2層以上の層からなる場合である。また、発光層が複数存在するようなタンデム型積層構成をとる場合にも適用される。また、本発明においては、透明陽極を透明基板上に形成し、図1～図7のような構成とすることが望ましいが、場合によっては、その逆構成をとっても良い。

【0025】本発明の中で組み合わせて使用される各種材料については正孔輸送性、電子輸送性、発光性等の機能を有するものであればいずれのものも使用できるが、例えば以下に示す従来公知のものが使用できる。

【0026】発光層材料としては、固体において強い蛍光を有し50nm以下の薄膜において緻密な膜を形成する物質が好ましい。これまで有機EL素子の発光層に用いられてきた従来公知の材料はすべて本発明の有機EL素子に適用することができる。たとえば、金属キレート化オキシノイド化合物(8-ヒドロキシキノリン金属錯体)(特開昭49-194393, 特開昭63-295695)、1,4ジフェニルブタジエンおよびテトラフェニルブタジエンのようなブタジエン誘導体、クマリン誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、スチリルアミン誘導体、ビススチリルベンゼン誘導体(特開平2-247277)、トリススチリルベンゼン誘導体(特開平3-296595)、ビススチリルアントラセン誘導体(特開平3-163186)、ペリノン誘導体、アミノピレン誘導体等は優れた発光層材料である。以下に本発明で有用な発光層材料の具体例について示す。

【0027】

【表3-(1)】

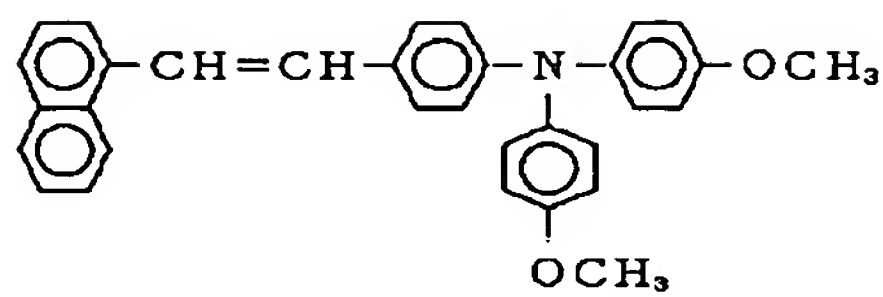
(11)

特開平6-240248

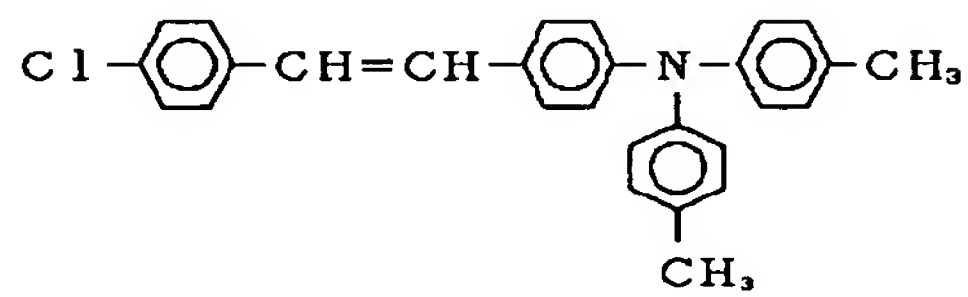
19

20

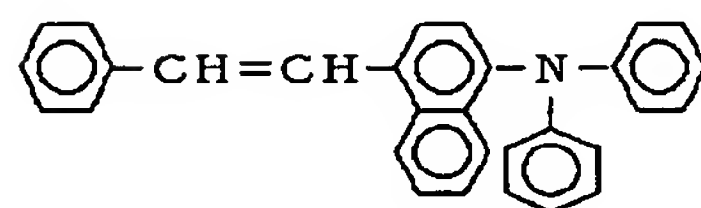
B-1



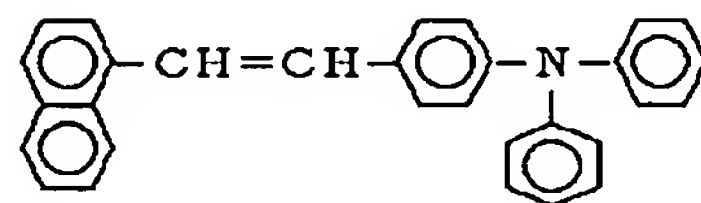
B-2



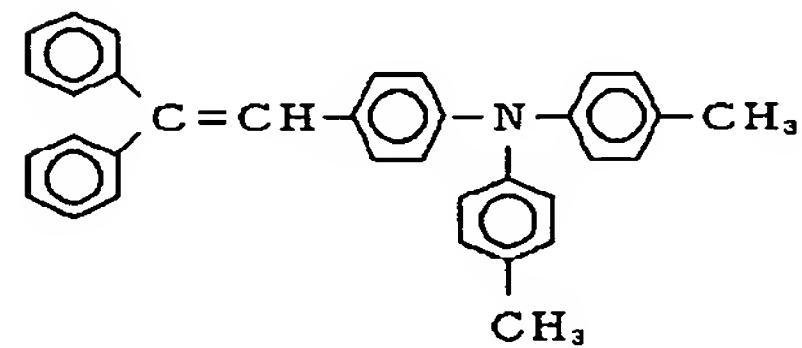
B-3



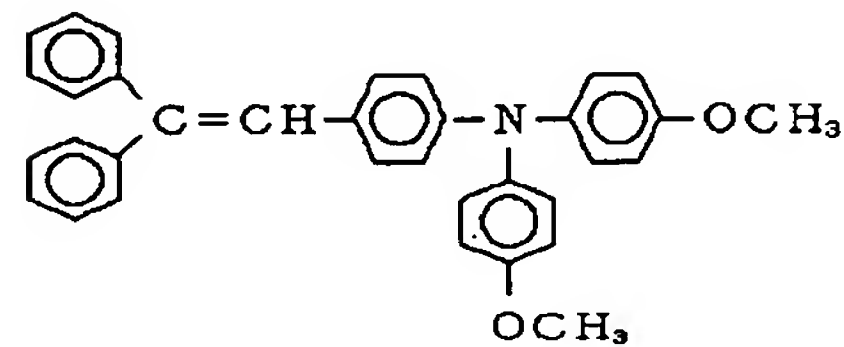
B-4



B-5

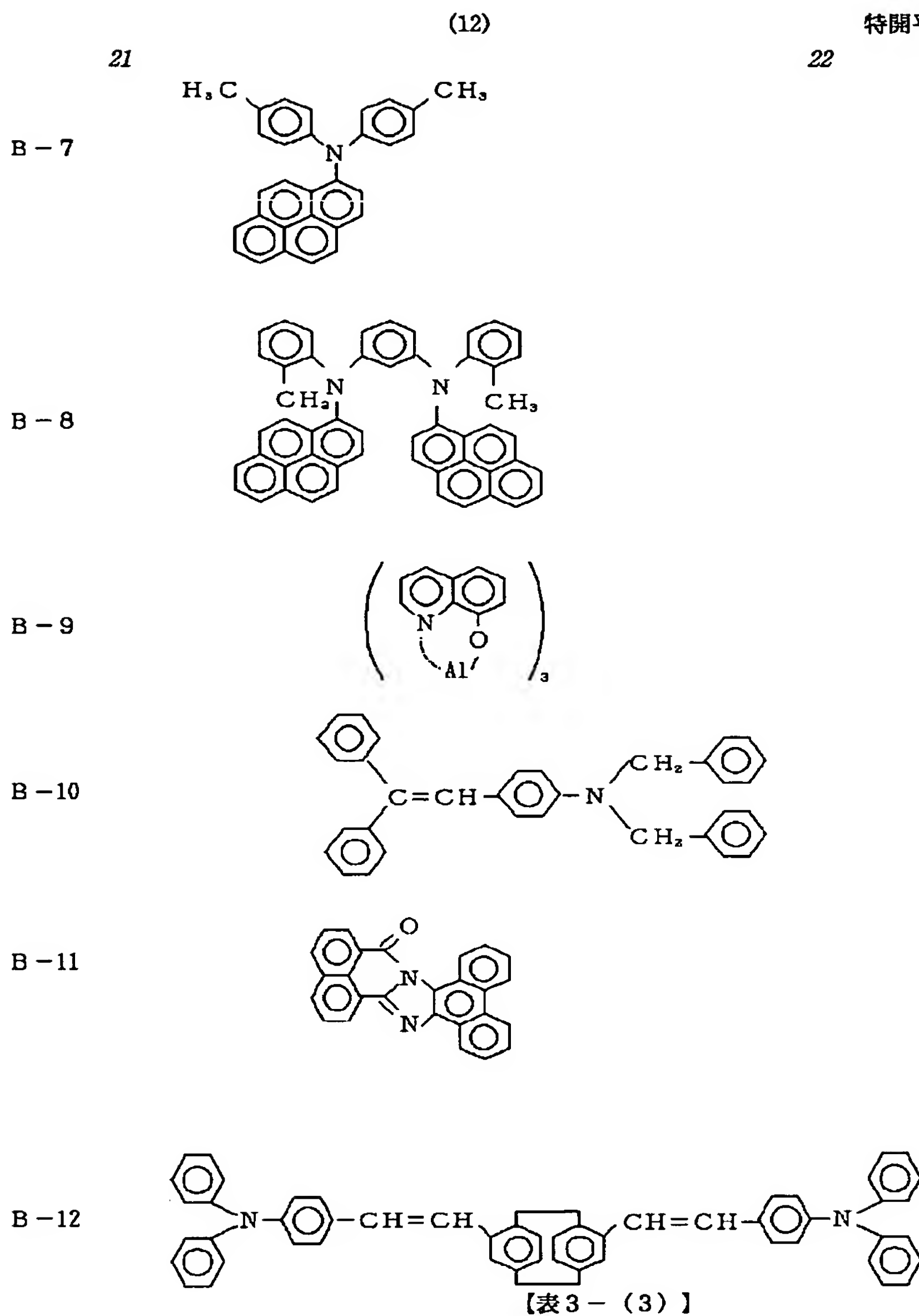


B-6



【0028】

【表3-(2)】

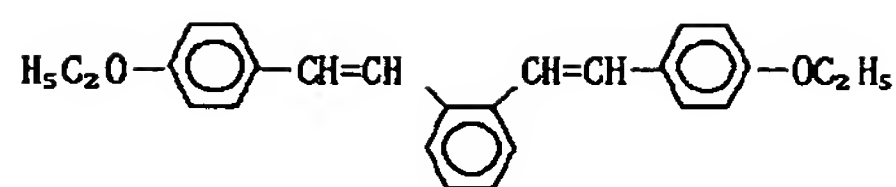


【0029】

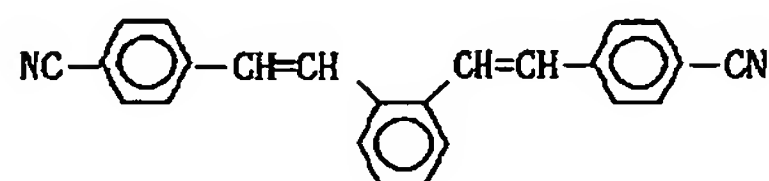
23

24

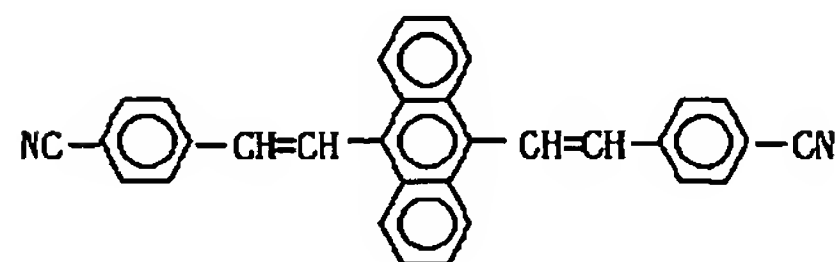
B-13



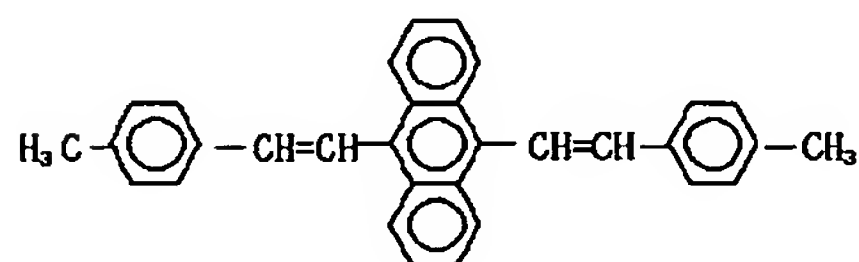
B-14



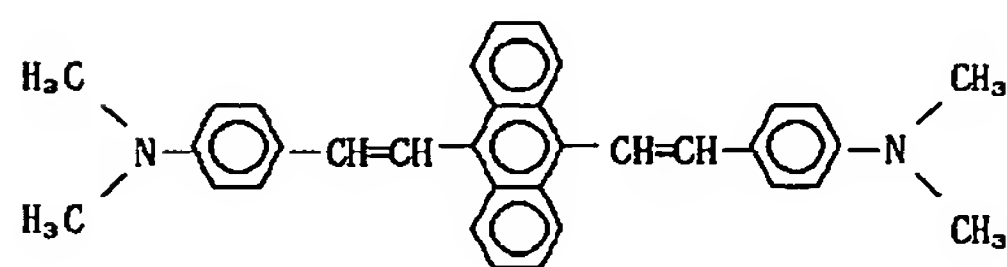
B-15



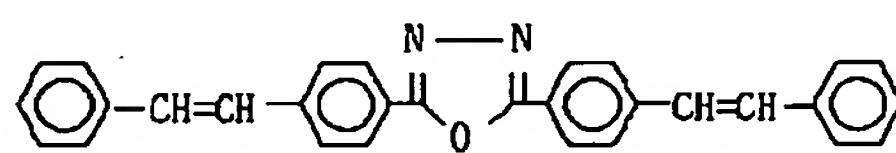
B-16



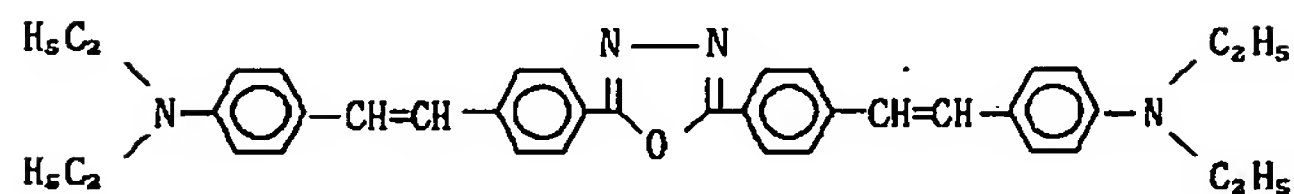
B-17



B-18



B-19



【0030】正孔輸送層材料としては、これまで正孔輸送層材料として用いられてきた材料をすべて利用することができるが、少なくとも2つの芳香族3級アミンを含み、かつ、芳香族3級アミンがモノアリアルアミン、ジアリアルアミン、トリアリアルアミンである化合物が好ましい。代表的な有用な芳香族3級アミンとして、US

40

39, 507、昭63-264692によって開示されている化合物を利用することができる。また、USP No. 4, 720, 432に開示されているポルフィリン誘導体（フタロシアニン類）も有用な化合物である。以下に有用な正孔輸送層材料の具体例を示す。

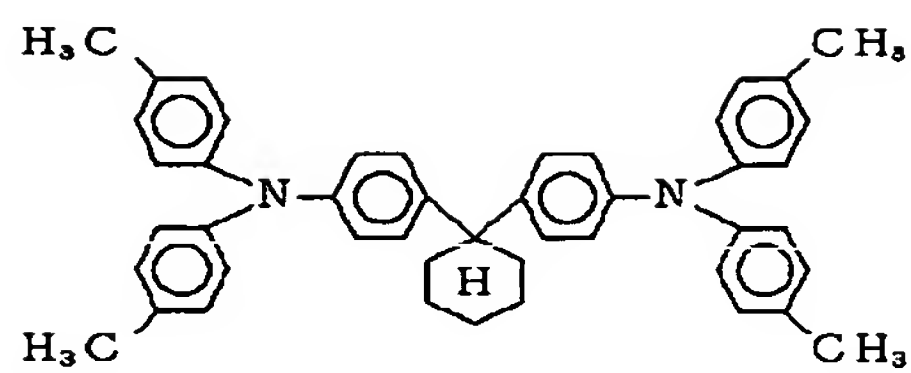
【0031】

【表4-(1)】

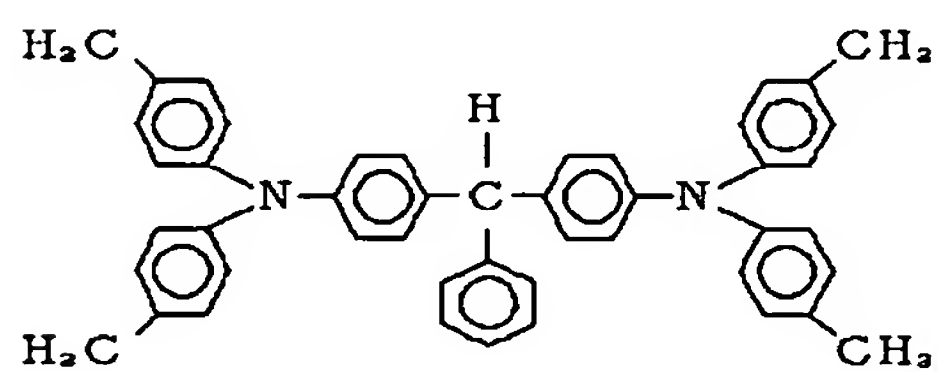
25

26

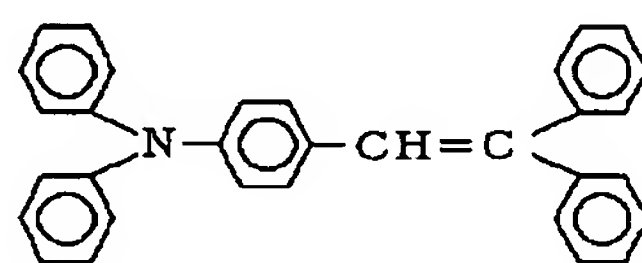
C-1



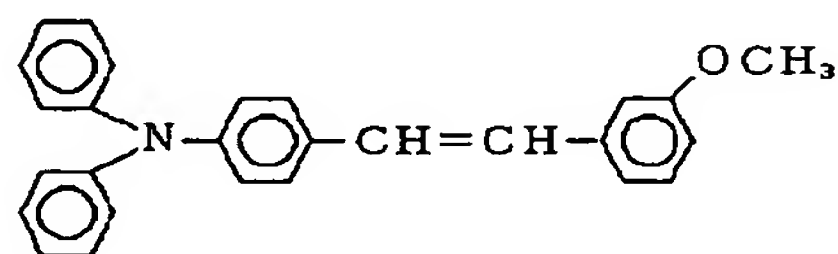
C-2



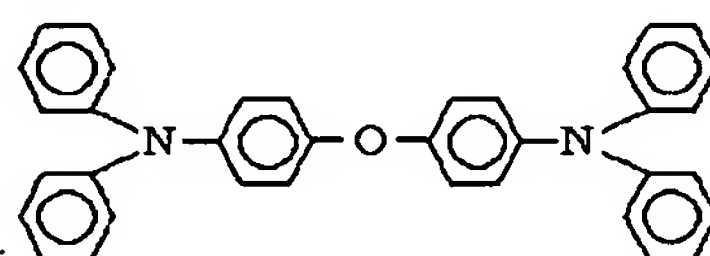
C-3



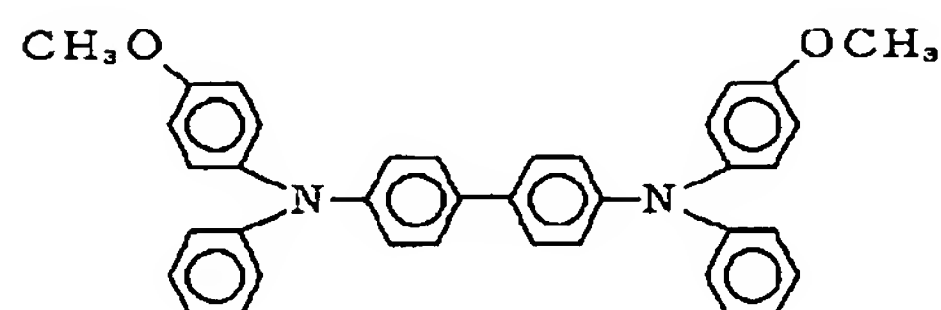
C-4



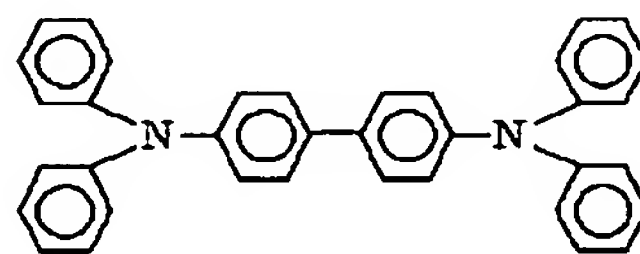
C-5



C-6

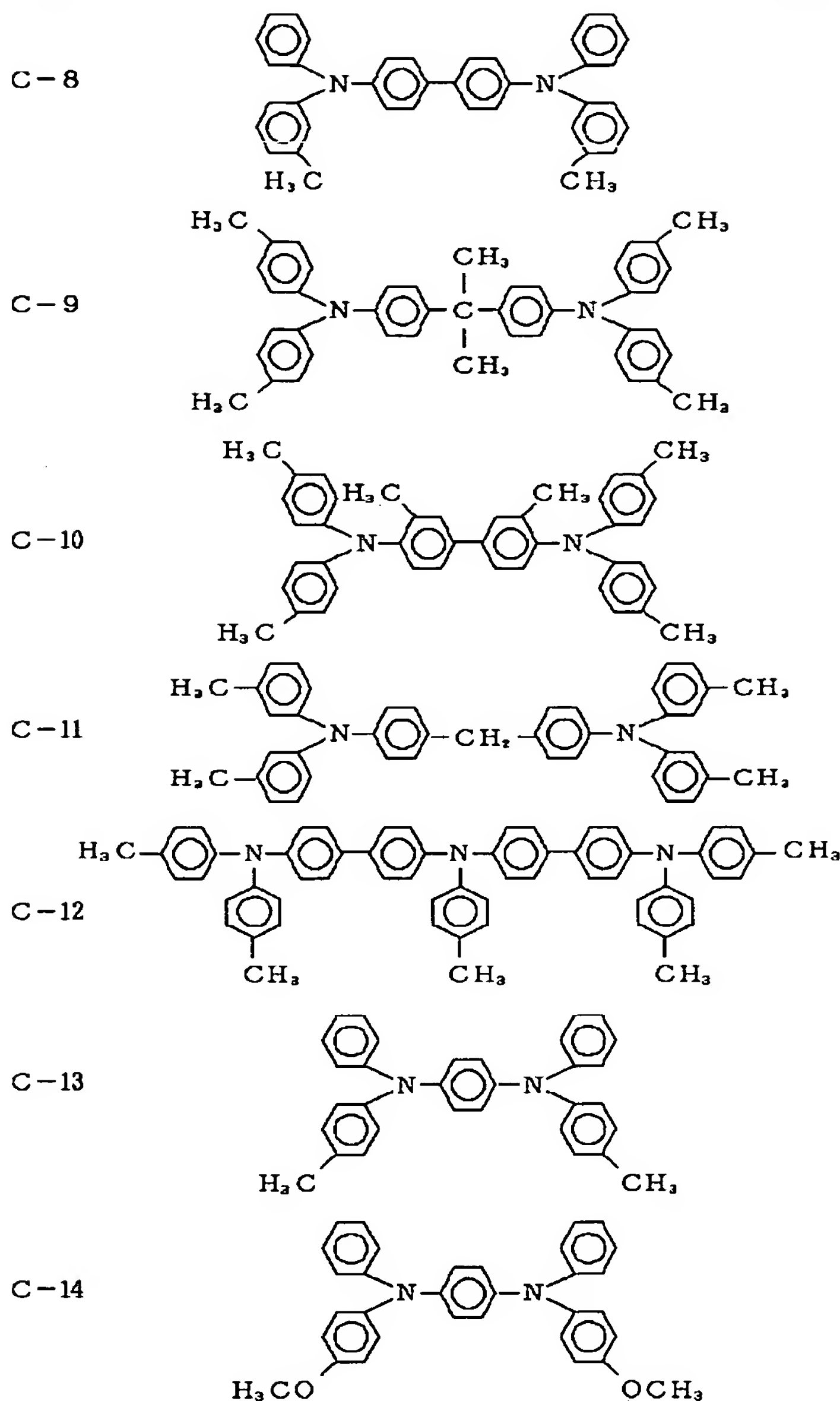


C-7



【0032】

【表4-(2)】



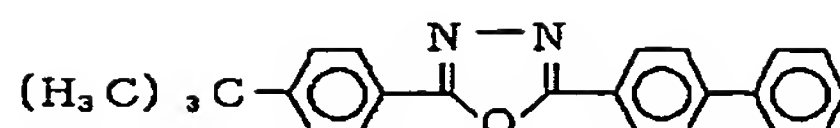
【0033】電子輸送層材料としては、これまで電子輸送層材料として使用されてきた公知の材料をすべて利用することができる。1つの好ましい電子輸送材料は、電子輸送能の発現ユニットであるオキサジアゾール環を少なくとも1つ以上含む化合物である。代表的な有用なオキサジアゾール化合物は、Appl. Phys. Lett 55, 1489 (1989) および日本化学会誌1540 (1991) に開示されている。さらに、本発明の積層電界発光素子の電子輸送層に使用するために好ましい有機物質は8-ヒドロキシキノリンのキレートを含めた金属キレート化オキシノイド化合物である。さらに、

他の好ましい電子輸送層材料としては、1,4ジフェニルブタジエンおよびテトラフェニルブタジエンのようなブタジエン誘導体、クマリン誘導体、ビススチリルベンゼン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、ナフタルイミド誘導体、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体、キナクリドン誘導体等を挙げることができる。以下にこれらの具体例を示す。

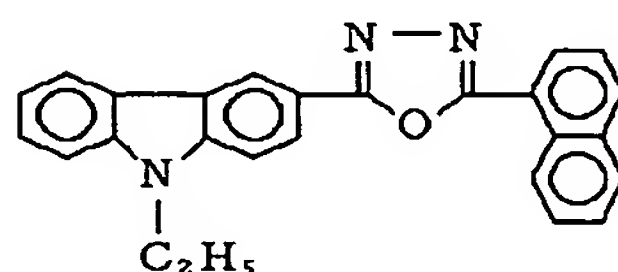
【0034】

【表5-(1)】

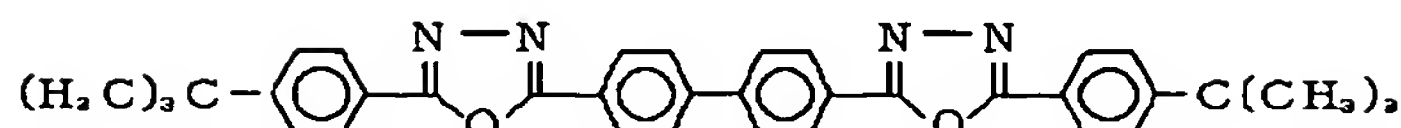
D-1



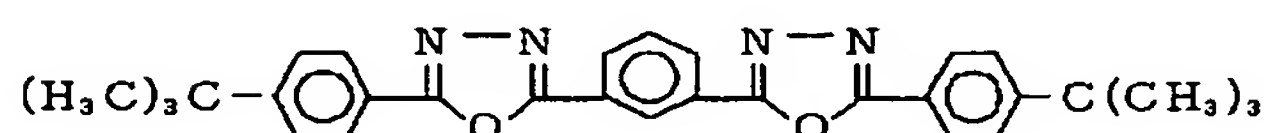
D-2



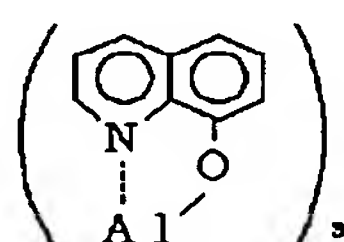
D-3



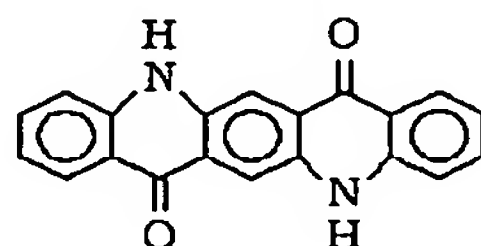
D-4



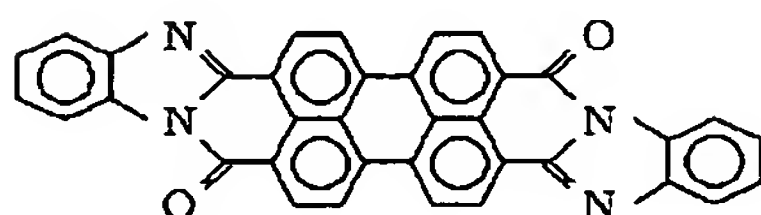
D-5



D-6

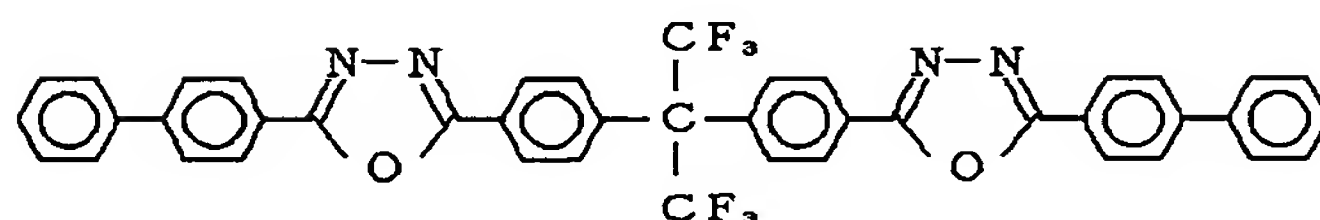


D-7



【表5-(2)】

D-8



【0035】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【0036】実施例1

表面抵抗20Ω/□の酸化錫インジウム(ITO)陽極を有するガラス基板上に前記構造式(I)-5で示されるピレン誘導体より成る厚さ50nmの発光層、前記構造式D-4で示される化合物より成る厚さ50nmの電子輸送層、原子比10:1のMgAg合金より成る厚さ

200nmの陰極を順次真空蒸着により積層して図3に示すような電界発光素子を作製した。蒸着時の真空度は約 0.7×10^{-6} torrであり、基板温度は室温である。この様にして作製した素子の陽極及び陰極にリード線を介して直流電源を接続したところ電流密度20mA/cm²において印加電圧が11Vであり、青色の明瞭な発光が長時間にわたって確認された。この時の発光輝度は430cd/m²であった。なお、この素子は1ヶ月室温保存後においても明瞭な発光が認められた。

【0037】実施例2~4

発光層として表5に示す化合物を使用する以外は実施例1と同様にして図3に示すような電界発光素子を作製した。この様にして作製した素子の陽極及び陰極にリード*

*線を介して直流電源を接続し、評価した結果を表5に示す。

【表6】

| 実施例 No. | 発光層化合物 No. | 電界発光素子の特性 | | | |
|------------|---------------|-----------|-------------|-------------------------------|----------------------------|
| | | 発光色 | 駆動電圧 (V) | 駆動電流 (mA/cm ²) | 輝度 (cd/m ²) |
| 2 | (I)-2 | 青 | 12 | 20 | 380 |
| 3 | (I)-3 | 青 | 12 | 23 | 460 |
| 4 | (I)-6 | 青 | 10 | 21 | 420 |

なお、これらの素子は1ヶ月室温保存後においても明瞭な発光が認められた。

【0038】実施例5

表面抵抗20Ω/□の酸化錫インジウム(ITO)陽極を有するガラス基板上に前記構造式(I)-5で示されるピレン系化合物より成る厚さ50nmの正孔輸送層、前記B-9化合物より成る厚さ50nmの発光層、原子比10:1のMgAg合金より成る厚さ200nmの陰極を順次真空蒸着により積層して図2に示すような電界発光素子を作製した。蒸着時の真空度は約 0.7×10^{-6} torrであり、基板温度は室温である。この様にして作製した素子の陽極及び陰極にリード線を介して直流電源を接続したところ電流密度20mA/cm²において印加電圧が10Vであり、緑色の明瞭な発光が長時間にわたって確認された。この時の輝度は480cd/m²であった。なお、この素子は1ヶ月室温保存後においても明瞭な発光が認められた。

【0039】比較例1

発光層に構造式B-11で表わされるフタロペリノン化合物を用いた以外は実施例1と同様にして図3に示すような電界発光素子を作製した。この素子を同様に発光させたところ緑色の発光が認められた。しかし、この素子は、輝度も低く、1ヶ月室温保存後においては発光は認められなかった。

【0040】比較例2

正孔輸送層に用いた前記構造式(I)-5で示される化合物の代わりに、前記構造式C-1で表わされる化合物を用いた以外は、実施例5と同様にして電界発光素子を作製した。この素子を同様に発光させたところ黄色の発光が認められた。この素子は、1ヶ月室温保存後においては発光は認められなかった。

【0041】実施例6

表面抵抗20Ω/□の酸化錫インジウム(ITO)陽極を有するガラス基板上に前記C-12より成るホール輸

送層を40nm、前記(I)-5より成る発光層を15nm、前記E-8より成る電子輸送層を25nm、前記D-5よりなる電子注入層を20nm、順次蒸着した。さらに、マスクを介し、原子比10:1のMgAg合金よりなる厚さ200nmの陰極を共蒸着により積層し、図7に示す電界発光素子を作製した。蒸着時の真空度は 0.6×10^{-6} torrであり、基板温度は室温である。この様にして作製した素子の陽極及び陰極にリード線を介して直流電源を接続したところ、電流密度30mA/cm²において駆動電圧8.3V、発光輝度578cd/m²を示した。EL発光スペクトルは480nmを中心とした青色の発光を示した。このEL素子は、30mA/cm²の定電流下において、1時間経過後において500cd/m²の発光輝度を、10時間経過後においては205cd/m²の発光輝度を示した。

【0042】

【発明の効果】本発明の電界発光素子は、有機化合物の構成材料として前記一般式(I)(化1)又は一般式(II)(化2)で表される化合物を用いたことから、発光性能が長期間にわたって持続し、耐久性に優れたものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る電界発光素子の模式断面図である。

【図2】本発明に係る他の電界発光素子の模式断面図である。

【図3】本発明に係る別の電界発光素子の模式断面図である。

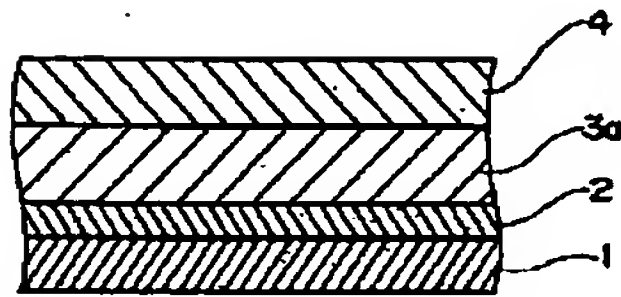
【図4】本発明に係る更に別の電界発光素子の模式断面図である。

【図5】本発明に係る更に別の電界発光素子の模式断面図である。

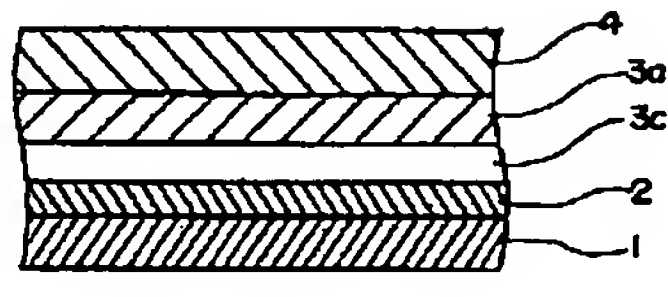
【図6】本発明に係る更に別の電界発光素子の模式断面図である。

【図7】本発明に係る更に別の電界発光素子の模式断面図である。

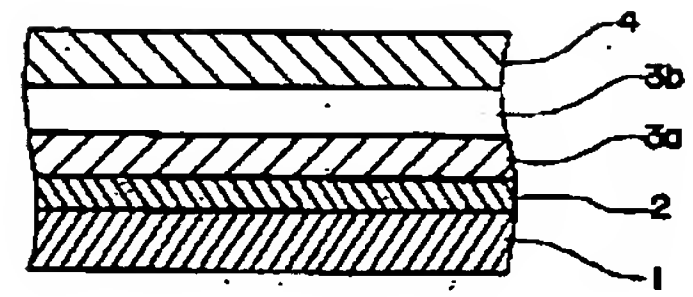
【図1】



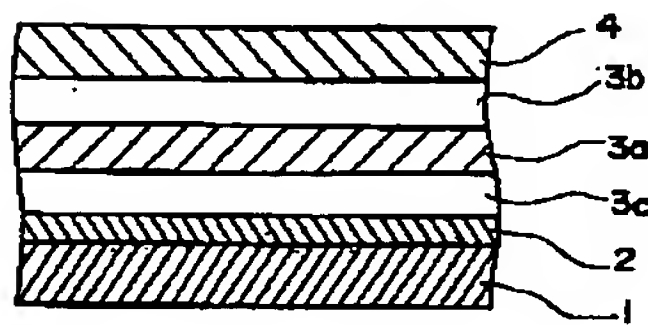
【図2】



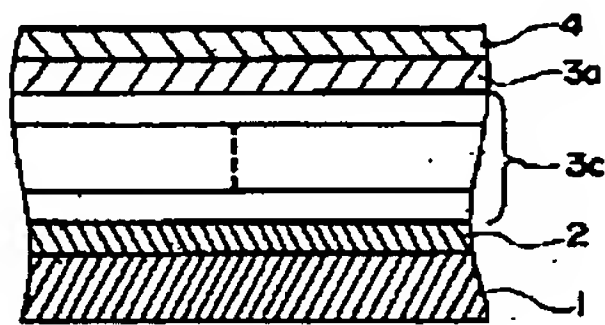
【図3】



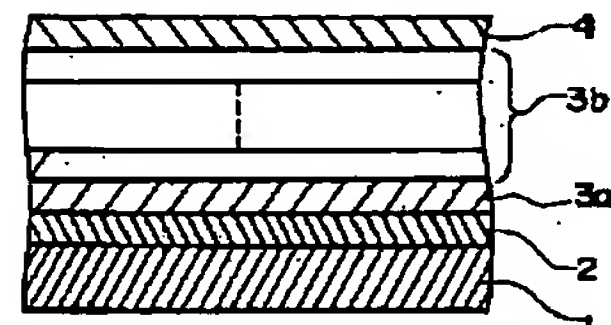
【図4】



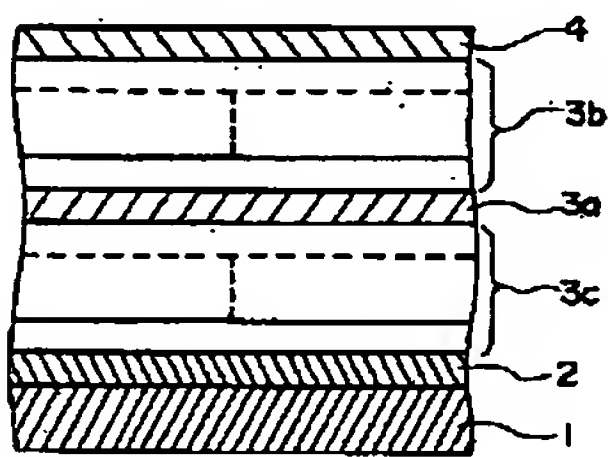
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 島田 知幸
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 太田 正文
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内